

THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP62192427
Publication date: 1987-08-24
Inventor(s): TAGOSHI HIROTAKA; others: 02
Applicant(s):: SHOWA DENKO KK
Requested Patent: ☐ JP62192427
Application Number: JP19860033793 19860220
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G65/16
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a thermosetting resin composition improved in volume shrinkage during curing and chemical storage stability, by adding a sulfonium salt to a resin compound having a spiroorthoester group or a bicycloorthoester group.

CONSTITUTION: A thermosetting resin composition formed by adding 0.001-30 pts.wt. sulfonium salt of the formula as a heat polymerization initiator to 100pts. wt. resin compound having a spiroorthoester group and/or a bicycloorthoester group in the molecule. In the formula, R is H, a halogen, alkyl, aryl, alkoxy, alkoxycarbonyl, acyl, nitrile or nitro and X<-> is SbF6<->, AsF6<->, PF6<-> or BF4<->. The sulfonium salt of the formula can be easily obtained by reacting the corresponding halomethyl-substituted obtained by reacting the corresponding halomethyl-substituted benzene with tetrahydrothiophene to form a sulfonium halide (salt) and exchanging the anion with SbF6<->, AsF6<->, PF6<-> or BF4<->.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-192427

⑤Int.Cl.⁴
C 08 G 65/16識別記号
NQE庁内整理番号
8016-4J

④公開 昭和62年(1987)8月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④発明の名称 熱硬化性樹脂組成物

①特 願 昭61-33793

②出 願 昭61(1986)2月20日

⑦発明者 田 越 宏 孝 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内
 ⑦発明者 遠 藤 剛 横浜市旭区さちが丘143-13
 ⑦発明者 吉 田 晴 雄 大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内
 ①出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 ④代理人 弁理士 菊地 精一

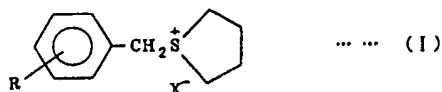
明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

分子中にスピロオルトエステル基及び／又はビシクロオルトエステル基を有する樹脂化合物に一般式(1)



(式中Rは水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトリル基、ニトロ基から選ばれる置換基を表わし、X⁻はSbF₆⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻又はBF₄⁻から選ばれる陰イオンを表わす)

で示されるスルホニウム塩を熱重合開始剤として、樹脂化合物100重量部に対し、0.001~30重量部配してなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は成形材料、注型材料もしくは接着剤等の硬化材料として好適な熱硬化性樹脂組成物に関する。

<従来技術>

現在、一般に知られている熱硬化性樹脂は夫々の有する特性を生かし、種々の産業分野において広範囲に使用されている。しかしながら、その反面硬化に際し体積収縮という問題が回避されず、自ずと使用の制限を受けている。

硬化時の体積収縮が大きい場合、例えば成型材料では硬化物の寸法精度に信頼性が乏しく、又注型材料、或いは接着剤においては寸法精度のみならず硬化時に発生する残留応力にもとづく剥離、割れ、接着性の低下等の問題を生ずる。

かかる硬化時の体積収縮に伴なう諸問題を軽減する為に近年、硬化時の体積収縮の比較的少ないエポキシ樹脂が様々な産業分野で広範に使用されるようになってきた。

しかし、上述の従来のエポキシ樹脂を用いても体積収縮に伴なりこれらの諸問題はなお完全に解決することは不可能である為に、硬化時の体積収縮がこれらに比較して極めて少ないか、もしくはむしろ逆に僅かに体積膨張をする材料の開発が望まれている。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明の目的は、上記諸問題に鑑み、硬化時の体積収縮が従来のエポキシ樹脂に比較して極めて少ないか或いはむしろ逆に僅かに膨張し、且つ化学的保存安定性に極めて優れた、成形材料、注型材料もしくは接着剤等の硬化材料として好適である新規な熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

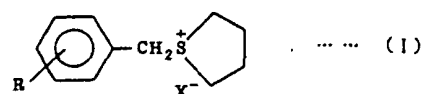
<問題点を解決するための手段>

本発明者らは、スピロオルトエステル基及び／又はビシクロオルトエステル基を有する樹脂化合物に、特定のスルホニウム塩を熱重合開始剤として配した樹脂組成物が化学的保存安定性に極めて優れているのみならず、加熱によって容易に架橋

硬化すると共に、硬化に際して体積収縮が従来のエポキシ樹脂に比べ極めて少ないか或は僅かに膨張することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち、本発明は

分子中にスピロオルトエステル基及び／又はビシクロオルトエステル基を有する樹脂化合物に一般式(1)



(式中Rは水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトリル基、ニトロ基から選ばれる置換基を被わし、 X^- は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 又は BF_4^- から選ばれる陰イオンを被わす)

で示されるスルホニウム塩を熱重合開始剤として、樹脂化合物100重量部に対し、0.001~30重量部配してなる熱硬化性樹脂組成物である。

一般式(1)で示されるスルホニウム塩は、相当するハロメチル置換ベンゼンとテトラヒドロチオフェンを反応させてスルホニウムハライド塩とした後、陰イオンを SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 又は BF_4^- と交換することによって容易に得ることが出来る。一般式(1)で示されるスルホニウム塩は常温では極めて安定であるが、略80℃以上に加熱すると、ベンジルカチオンを生じて、カチオン重合開始能を発現する。ベンジル基を例えばアルキル基に代えた場合はスルホニウム塩が極めて不安定となり、化学的保存安定性が低下する。又、テトラヒドロチオフェンを他の鎖状ジアルキルスルフィド或いはペンタメチレンスルフィドの如き大環状のスルフィドに代えた場合も生成するスルホニウム塩はカチオン重合開始能が低下することになり好適でない。

この様なスルホニウム塩を非収縮性のカチオン重合基であるオルトスピロエステル基もしくはビシクロオルトエステル基を分子内に含む樹脂100重量部に対し、0.001~30重量部、好ましく

は0.01~20重量部を添加し、略80℃以上に加熱することによって効率よく体積収縮を伴わずに樹脂を架橋硬化させることができる。スルホニウム塩の添加量が0.001重量部以下ではスピロオルトエステル基もしくはビシクロオルトエステル基が分子内に多く含まれていてもカチオン重合開始剤濃度が低下して架橋硬化が不充分となり、架橋硬化物の耐熱性、耐薬品性が不足する。一方30重量部以上ではスルホニウム塩の熱分解生成物によって硬化物が発泡或いは着色する等の問題が生ずる為、好ましくない。

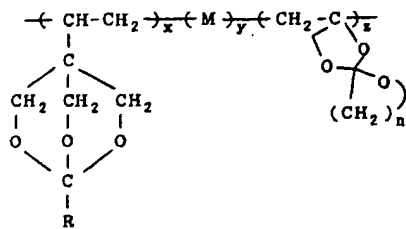
本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の一方の成分である樹脂化合物は、分子内に非収縮性オルトスピロエステル基もしくはビシクロオルトエステル基を含む樹脂であって、カチオン重合開始剤によって容易に架橋重合する。

スピロオルトエステル基を有する樹脂化合物としては既に公知(特開昭57-42724号公報、特開昭57-67628号公報、特開昭57-177010号公報、特開昭58-109514

号公報、特開昭58-40311号公報、特開昭58-49724号公報、特開昭58-189211号公報)の樹脂化合物を使用することができる。

又、ビスクロオルトエステル基を有する樹脂化合物としては、例えば特開昭56-167688号公報、特開昭57-55911号公報、特開昭57-105412号公報、特開昭59-196315号公報、特開昭59-204195号公報に例示されるものを使用することができる。

又、同一分子中にスピロオルトエステル基とビスクロオルトエステル基を有する樹脂化合物の一例としては下式



(式中Rはアルキル基等の有機基を表わし、Mはアクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレー

である。

ここで用いられる非反応性充填剤としてはガラスファイバー、アルミナ繊維、カーボンファイバー、アラミド繊維(例えばデュポン社製ケブラー)等の繊維状充填剤の他、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム等の粉状充填剤等が挙げられる。その他難燃剤、染料、顔料等も併用出来ることは言うまでもない。

<発明の効果>

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、常温における化学的保存安定性に極めて優れる一方、基材の性質を損なうことのない、比較的低温での加熱により容易に架橋硬化する特徴を有する。又更に、硬化収縮が極めて少ないか、又は逆に僅かに膨張する為に、硬化物中の残留応力の発生がなく、硬化後の寸法精度も良い為、成形材料、注型材料もしくは接着剤として有用である。

<実施例>

次に本発明を実施例、比較例及び参考例により具体的に説明する。

ト、スチレン等の他成分と共重合可能なビニルモノマーを表わし、X、Y、Zは樹脂を構成する各単位のモル分率を表わし、nは3、4及び5の正数を表わす。)

で示されるものがある。

尚、以上の記載はスピロオルトエステル樹脂及びビスクロオルトエステル樹脂の一部を例示したものであり、これによって範囲が限定されるものではない。

以上の様な熱硬化性樹脂組成物は、分子内にカチオン重合反応によって架橋硬化する際体積膨張をするスピロオルトエステルもしくはビスクロオルトエステル基を有する樹脂と、略80℃以上に加熱するとカチオン重合開始種を生成するスルホニウム塩とから成り、常温における化学的保存安定性に優れるばかりでなく、比較的低温での加熱操作によって容易に架橋硬化することから、それ自身で各種成形材料、注型材料もしくは接着剤として用いられるばかりでなく、必要に応じて各種非反応性充填剤との複合組成物とすることが可能

熱硬化時の体積変化は次の様にして算出した。

25℃における加熱硬化前の樹脂組成物の密度(d_{25})と加熱硬化後の架橋体の密度(D_{25})を測定し、次式に従って算出した。

$$\text{体積変化率}[\%] = 100 \times (d_{25} - D_{25}) / d_{25}$$

尚、実施例及び比較例で用いたモノマー群を第1(a)表及び第1(b)表に示す。

表 1 (續)

树脂化合物 [A]	
[B]	
[C]	
[D]	

(11)

实施例 1

分子内にスピロオルトエステル基を有する樹脂化合物(A) 5 g に熱重合開始剤としてスルホニウム塩(S₁)を0.5 g (10重量部)を加えた粘稠液状物である熱硬化性樹脂組成物をアセトニトリル 5 ml に溶解し120℃で20時間加熱し、不溶不融の架橋硬化物を得た。

25℃における加熱前の熱硬化性樹脂組成物の比重及び架橋硬化物の比重から求めた硬化時の体積変化は0.9%の膨張であった。

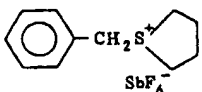
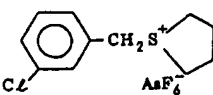
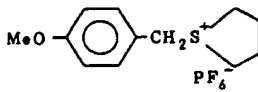
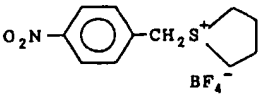
又、この熱硬化性樹脂組成物を6ヶ月常温で保存した後に同様にして加熱硬化したところ熱硬化性に全く変化がなかった。

実施例 2 ~ 12 及び比較例 1 ~ 2

実施例 1 において樹脂化合物及びスルホニウム塩の成分及び組成を変えた各種の熱硬化性樹脂組成物を用いた他は同様の操作を行なって、各種の熱硬化性樹脂組成物を加熱架橋硬化させた。

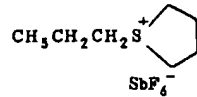
これらの具体的な内容を実施例 1 と共に第 2 表にまとめた。

第 1 (b) 表

スルホニウム塩〔S ₁ 〕	
・〔S ₂ 〕	
・〔S ₃ 〕	
・〔S ₄ 〕	

比較例 3

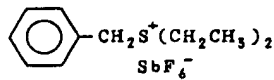
実施例 1 においてスルホニウム塩として次式



で示されるモノマーを用いた他は同様にして熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は常温で1ヶ月保存すると変色し、これを120℃で24時間加熱しても架橋硬化物は得られなかった。

比較例 4

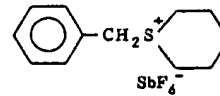
実施例 1 においてスルホニウム塩として次式



で示されるモノマーを用いた他は同様にして熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は常温で1ヶ月保存すると変色し、これを120℃で24時間加熱しても架橋硬化物は得られなかった。

比較例 5

実施例 1 においてスルホニウム塩として次式



で示されるモノマーを用いた他は同様にして熱硬化性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は常温で6ヶ月保存しても変色等の変化はなかったが、120℃で48時間加熱しても架橋硬化が充分でなく、実施例 1～12 で用いたスルホニウム塩を含む樹脂組成物に比べて極めて硬化性に劣っていた。

比較例 6

実施例 1 で用いた樹脂化合物(A)の代わりにビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(エポキシ当量194)を用い、同様にアセトニトリル中で加熱することにより不溶不融の架橋硬化物を得た。

25℃における加熱前後の比重測定から求めた体積変化は3%の収縮であった。

参考例

実施例 1 で得られた黄色液状の樹脂組成物を用いて鉄及びガラス(厚さ5mm)の接着を行ない、引張り剪断接着強度を測定した。

接着は、樹脂組成物を試験片に塗付した後、120℃で10時間次いで140℃で2時間加熱し硬化させることによって行ない、JIS K6850-1976の方法に準じて引張り剪断接着強度を測定した。

尚、試験片の鉄はアルミナ#100を用いたサンドブラストで表面を研磨処理し、又、ガラスはアセトンで脱脂浄化した。

接着試験	引張り剪断接着強度(kgf/cm ²)	F ₀ -F ₀	197
		ガラス-ガラス	70 (母材破壊)

第 2 表

実施例	樹脂組成物		保存期間 〔ヶ月〕	熱硬化条件			体積変化 〔%〕
	樹脂化合物	スルホニウム塩 〔重量部〕		時間 〔h〕	温度 〔℃〕	溶媒	
1	[A]	[S ₁] [10]	> 6	10	120	アセトニトリル	1.2
2	[A]	[S ₁] [20]	> 6	10	120	—	0.4
3	[A]	[S ₂] [0.1]	> 6	20	120	アセトニトリル	-1.1
4	[B]	[S ₁] [10]	> 6	20	100	アセトニトリル	-0.2
5	[B]	[S ₃] [15]	> 6	20	120	—	1.3
6	[B]	[S ₄] [15]	> 6	10	140	アセトニトリル	0.4
7	[C]	[S ₁] [0.05]	> 6	20	100	—	-0.9
8	[C]	[S ₁] [15]	> 6	5	140	アセトニトリル	2.3
9	[C]	[S ₃] [15]	> 6	20	120	DMF*	0.0
10	[D]	[S ₁] [5]	> 6	10	120	—	0.7
11	[D]	[S ₁] [10]	> 6	20	120	アセトニトリル	1.4
12	[D]	[S ₄] [20]	> 6	20	120	DMF	-0.1
比較例							
1	[A]	[S ₁] [0.0005]	> 6	30	120	アセトニトリル	未硬化
2	[A]	[S ₁] [40]	> 6	10	120	—	激しく発泡

* DMF: ジメチルホルムアミド